

D1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/037830 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07B 43/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03632

(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2002 (23.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0113970 29 octobre 2001 (29.10.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : VIC,
Gabin [FR/FR]; 12 rue Rhin et Danube, F-60200 Com-
piègne (FR). LIVOREIL, Aude [FR/FR]; 16, rue Dragon,
F-75006 Paris (FR).

(74) Mandataire : BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE; 8,
Avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: PHOTOACTIVATABLE COMPOSITION AND THE USE OF SAME

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOACTIVABLE ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a photoactivatable compound comprising a support molecule which is selected from among non-polymeric carbon and/or sulphur and/or nitrogen and/or phosphorous compounds, polymers and oligomers. At least two entities are covalently linked to the support molecule, said entities containing chemical groups which, after irradiation of between 200 and 450 nm, are transformed into reactive species that can react with chemical groups belonging to other molecules. The invention also relates to a cosmetic composition comprising at least one photoactivatable compound in accordance with the invention and to a cosmetic treatment method using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne un composé photo-activable comprenant une molécule-support choisie parmi les composés non-polymériques carbonés et/ou soufrés et/ou phosphorés, les polymères et les oligomères et sur laquelle sont liés de façon covalente au moins deux entités contenant des groupes chimiques qui, après irradiation entre 200 et 450 nm, sont transformés en espèces réactives capables de réagir avec des groupes chimiques appartenant à d'autres molécules. L'invention concerne encore une composition cosmétique comprenant au moins un composé photo-activable selon l'invention, ainsi qu'un procédé de traitement cosmétique qui met en oeuvre cette composition.

WO 03/037830 A2

COMPOSITION PHOTOACTIVABLE ET UTILISATIONS

5 La présente invention concerne un composé photo-activable comprenant une molécule-support choisie parmi les composés non-polymériques carbonés et/ou soufrés et/ou azotés et/ou phosphorés, les polymères et les oligomères sur laquelle sont liés de manière covalente au moins deux groupes fonctionnels photo-activables.

10 L'invention concerne encore les compositions cosmétiques contenant de tels composés photo-activables et les procédés de traitement cosmétique mettant en œuvre de tels composés photo-activables.

15 Les produits généralement mis en œuvre pour fixer des agents cosmétiques sur les matières kératiniques présentent l'inconvénient d'être éliminés très vite au lavage ou lors d'autres traitements.

Aussi les inventeurs de la présente demande ont cherché une composition permettant de fixer de manière durable sur les matières kératiniques des agents cosmétiques.

20 Il est connu dans l'art antérieur des procédés de coloration utilisant en tant qu'agent colorant des composés photo-activables, ainsi le procédé de coloration des matières kératiniques décrit dans la demande de brevet FR 2 605 220 consiste à mettre les matières kératiniques en contact avec un azoture aromatique ou un azidoindole puis à exposer lesdites matières kératiniques à une source de lumière adéquate pour développer la couleur.

25 On connaît également, dans l'art antérieur, des procédés pour réaliser des dépôts de matières sur des fibres capillaires. Ces procédés nécessitent la présence de groupes réactifs sur la matière à déposer qui puissent réagir avec des groupes réactifs des fibres capillaires. Il s'agit de procédés multi-étapes au cours desquels on modifie la matière à déposer d'une part et les fibres capillaires d'autre part afin que des sites activés de part et d'autre puissent interagir. On peut citer à cet égard, le brevet US 5 211 942.

30 Le but de la présente demande est de proposer des composés qui permettent, de préférence en une seule étape, de fixer de manière

5 durable un agent cosmétique sur les matières kératiniques. Ces composés assurent la liaison entre l'agent cosmétique et les matières kératiniques : ils sont fixés à l'agent cosmétique et aux matières kératiniques par greffage covalent soit simultanément, soit séquentiellement.

10 La présente invention a pour objet un composé photo-activable comprenant une molécule-support, avec ou sans activité cosmétique, choisie parmi les composés non-polymériques carbonés et/ou soufrés et/ou azotés et/ou phosphorés, les polymères et les oligomères et sur laquelle sont liés de façon covalente au moins deux entités (groupes fonctionnels photo-activables) contenant des groupes chimiques qui, après irradiation entre 200 et 450 nm, sont transformés en espèces réactives capables de réagir avec des groupes chimiques appartenant à d'autres molécules.

15 L'invention a aussi pour objet une composition cosmétique comprenant au moins un composé photo-activable selon l'invention.

20 L'invention a encore pour objet une composition cosmétique comprenant au moins un composé photo-activable selon l'invention et au moins un actif cosmétique. Dans ce dernier cas, le composé photo-activable et l'actif cosmétique pourront être liés de manière covalente ou être présents sous forme de mélange.

25 Les compositions cosmétiques selon la présente invention comprennent un solvant cosmétiquement acceptable tel que l'eau, l'éthanol ou leurs mélanges. Ce solvant pourra également contenir d'autres solvants organiques tels que les alcanes en C_5 à C_{10} , l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélange

30 Selon une variante de ces deux compositions, le composé photo-activable comprend une molécule support à activité cosmétique.

Ladite composition cosmétique peut être utilisée en tant qu'agent de coloration de la peau, des ongles ou des cheveux, en tant qu'agent hydratant, en tant qu'agent destiné à augmenter la brillance notamment des cheveux (agent brillant), en tant que filtre solaire, en

tant qu'agent de conditionnement, en tant qu'agent de mise en forme des fibres kératiniques:

Un autre objet de l'invention comprend un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, préférentiellement des cheveux, qui consiste à appliquer sur ces matières kératiniques une composition cosmétique selon l'invention en une étape ou en plusieurs étapes successives puis à exposer lesdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 200 et 400 nm et de manière encore plus préférée 250 et 400 nm.

Par matières kératiniques, on entend les cheveux, cils, sourcils, poils, ongles, peau.

En tant que molécule-support utilisable pour la préparation du composé photoactivable selon l'invention, on peut utiliser les composés non-polymériques carbonés et/ou soufrés et/ou azotés et/ou phosphorés, les polymères et les oligomères.

Par composé non-polymérique carboné, on entend une chaîne linéaire ou ramifiée ou cyclique, contenant de 1 à 80 atomes de carbone, de préférence 1 à 50 atomes de carbone, comprenant de manière éventuelle 1 à 25, de préférence 1 à 10 hétéroatomes (O, N, Si, S, P), cette chaîne étant éventuellement substituée par 1 à 60 substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, amine, thiol, carbamate, éther, acide, ester, amide, cyano, uréido, halogène (en particulier fluor ou chlore).

Par composés soufrés, on peut citer par exemple les oxydes de soufre ou les disulfures.

Par polymère, on entend tous les polymères utilisables en cosmétique, naturels ou synthétiques et en particulier les polymères obtenus par polymérisation radicalaire ou par polycondensation ou par ouverture de cycles. Ces polymères peuvent être linéaires, ramifiés, en étoile.

En tant que polymères naturels, on utilisera de préférence les polysaccharides (par exemple les dextrans, celluloses, amidons, chitosane, pullulane, insuline, carraghénane, guar, alginates,

xanthanes, acide hyaluronique), les protéines telles que l'albumine, l'ovalbumine, la kératine, le collagène.

5 Les polymères naturels peuvent être modifiés chimiquement, on pourra ainsi introduire dans la chaîne principale de ce polymère naturel au moins un groupe choisi parmi les hydroxyalkyle, carboxyalkyle, amino, thio, des fonctions aldéhyde, époxy.

Les polymères synthétiques peuvent être des homopolymères ou des copolymères.

10 De préférence on utilisera les polyuréthanes, polyurées, polyéthers, polyesters, polyamides.

15 Il pourra également s'agir des polymères dendritiques ou dendrimères tels que décrits par D.A.Tomalia et al, Angewandte Chemie, Int.Engl. Ed., vol.29, n°2 p 138-175. Ces dendrimères sont des structures moléculaires construites autour d'un motif central généralement polyvalent. Autour de ce motif central, des motifs ramifiés d'allongement de chaîne sont enchaînés en couches concentriques et selon une structure parfaitement déterminées donnant ainsi naissance à des macromolécules symétriques, monodispersées ayant une structure chimique et stéréochimique bien définie.

20 Il pourra également s'agir de polymères dendritiques de type polymères hyperramifiés. Des exemples de ces polymères sont décrits dans les demandes de brevet WO 93 17060 et WO 96 12754. La partie de ces demandes de brevet relative à ces polymères hyperramifiés et à leur synthèse est incorporée ici par référence.

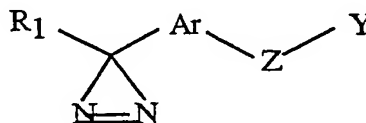
25 Il pourra également s'agir de dendrons tels que définis dans l'article de D.A.Tomalia.

30 Au moins deux des substituants de ladite molécule-support doivent être susceptibles de réagir avec des groupes fonctionnels photo-activables pour donner le composé photo-activable selon la présente demande.

En tant que groupes fonctionnels photo-activables, on entend notamment les diazirines, les phénylazotures ou aryl-azides, les diazo tels que les diazoacétates et les diazopyruvates, les benzophénones, les thioéthers benzyliques, les nitrobenzènes substitués qui peuvent

généraliser des espèces réactives (carbènes, nitrenes, espèces radicalaires...) par simple exposition à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 200 et 400 nm et de manière encore plus préférée 250 et 400 nm. Cette exposition peut être réalisée via des simulateurs solaires, des lampes UV ou par simple action du rayonnement solaire. Ces espèces réactives présentent la propriété de pouvoir s'insérer de façon non sélective dans de nombreuses liaisons chimiques telles que des liaisons C-H, N-H, O-H, C-C, C=C, S-H, C≡C de la matière kératinique ou de l'agent cosmétique.

Les diazirines utilisables au sens de la présente demande sont par exemple de préférence des molécules ayant pour formule :



15

dans laquelle R₁ est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un alkynyle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, CF₃, CCl₃, CBr₃, NR'₃⁺, SR'₂⁺, SH₂⁺, NH₃⁺, NO₂, SO₂R', C≡N, COOH, F, Cl, Br, I, OR, COOR', SO₃H, COR', SH, SR', OH, où R' est un radical alkyle en C₁ à C₁₀.

20

Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore. Elle peut aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido. De manière préférée, il s'agira d'un polyol ou d'un polyalkylèneglycol (PEG ou PPG).

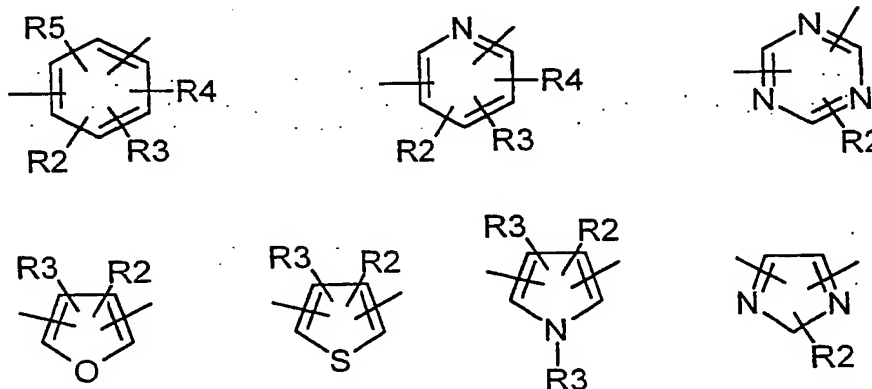
25

30

Y est la fonction qui permet d'établir la liaison covalente entre la molécule support et l'entité comportant le ou les groupes fonctionnels photoactivables.

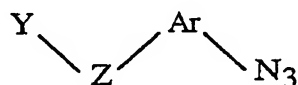
- Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les
- 5 alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les aminaals et héli-aminaals, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides
- 10 (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures ($X = F, Cl, I$ ou Br) de sulfonyle : SO_2X , les siloxanes, silanols, silanes, les
- 15 pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les
- 20 phenyls glyoxals.

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :



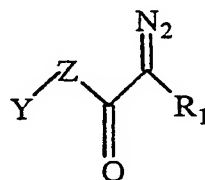
Dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 , et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkylène en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR' , $COOR'$, COR' , SH , SR' , OH , SO_3H où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} .

Les phénylazotures utilisables au sens de la présente demande sont de préférence des molécules ayant pour formule :



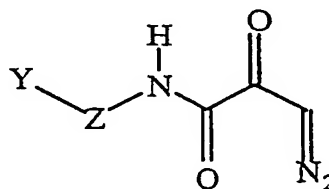
dans laquelle Y , Z et Ar ont les mêmes significations que ci-dessus.

Les diazo-acétates utilisables au sens de la présente demande sont de préférence des molécules ayant pour formule :



dans laquelle Y , Z et R_1 ont les mêmes significations que ci-dessus.

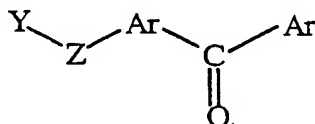
Les diazopyruvates utilisables au sens de la présente demande sont de préférence des molécules ayant pour formule :



dans laquelle Y et Z ont les mêmes significations que ci-dessus.

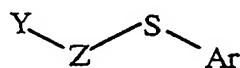
Les benzophénones utilisables au sens de la présente demande sont de préférence des molécules ayant pour formule :

5



dans laquelle Y, Z et Ar ont les mêmes significations que ci-dessus.

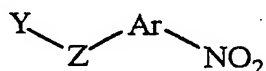
10 Les thioéthers benzyliques utilisables au sens de la présente demande sont de préférence des molécules ayant pour formule :



15

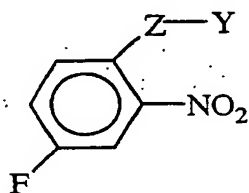
dans laquelle Y, Z et Ar ont les mêmes significations que ci-dessus.

Les nitrobenzènes substitués utilisables au sens de la présente demande sont de préférence des molécules ayant pour formule :

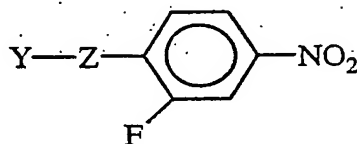


20

et de préférence:



et



dans laquelle Y, Z et Ar ont les mêmes significations que ci-dessus.

25

Les réactions chimiques qui seront mises en oeuvre pour synthétiser le composé photo-activable dépendront des groupements Y et des groupements complémentaires sur la molécule-support, toutes

les réactions chimiques classiques pouvant être utilisées. De façon analogue, on pourra prévoir de protéger les groupements que l'on ne souhaite pas voir réagir. Toutes les réactions classiques de protection et de déprotection des fonctions réactives peuvent être utilisées.

5 Au moyen des composés photo-activables selon l'invention, on assure le greffage covalent des actifs cosmétiques présents dans le milieu sur la matière kératinique.

10 Le greffage du composé photo-activable sur l'actif cosmétique d'une part et sur la matière kératinique d'autre part peut se faire en une seule étape, mais il est aussi possible, si cette procédure présente des avantages, de greffer préalablement le composé photo-activable sur l'actif cosmétique puis de greffer cette association sur les matières kératiniques ou encore de greffer le composé photo-activable sur les matières kératiniques puis de greffer cette association sur l'actif
15 cosmétique.

20 Tous les actifs cosmétiques qui possèdent des liaisons susceptibles de donner des réactions d'insertion avec les espèces activées issues des groupes photo-activables pourront être utilisés. Ces actifs pourront éventuellement présenter plusieurs sites de réactions avec un ou plusieurs types d'espèces activées. Il pourra notamment s'agir de polymères naturels ou synthétiques, solubles ou insolubles dans l'eau, de particules minérales (métalliques ou non) ou organiques (latex, polystyrènes, silicones), de pigments, de filtres solaires, d'anti-oxydants.

25 En tant qu'actif cosmétique sous forme de polymère on compte les silicones, les polymères cationiques, les polymères amphotères.

30 En tant qu'actif cosmétique sous forme de particules minérales, on compte les nacres, les pigments, ou bien encore les nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non, comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium. On compte également l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium.

En tant qu'actif cosmétique sous forme de filtres solaires, on compte les dérivés 1,3,5-triazine, dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés cinnamiques, les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP 669323 et US2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-hydroxyphényl benzotriazole tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649, les 4,4-diarylbutadiènes tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP0967200 et DE19755649.

En tant qu'agent cosmétique, on compte également les corps gras, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les émoullients, les α -hydroxyacides, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les colorants.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres constituants qui n'interagissent pas forcément avec les composés photo-activables.

Ces compositions peuvent également contenir des activateurs des composés photo-activables comme les polyamines.

Les compositions selon la présente invention comprennent généralement de 0,0001% à 50%, de préférence de 0,001% à 30%, et de manière encore plus préférée de 0,01% à 10% en poids de composé photo-activables par rapport au poids total de la composition.

Lorsque ces compositions comprennent au moins un autre constituant, celui-ci est présent en une quantité comprise entre 0,01 et 70%, de préférence de 1% à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présente invention concerne encore un procédé de traitement cosmétique qui consiste à appliquer une composition contenant le composé photo-activable et, de préférence, un actif cosmétique dans un solvant cosmétique approprié sur les matières
5 kératiniques et à exposer les matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 200 et 400 nm et de manière encore plus préférée 250 et 400 nm. Ce procédé peut être mis en œuvre en une ou plusieurs étapes.

10 Selon une autre variante dudit procédé, il est possible d'appliquer une composition contenant le composé photo-activable dans un solvant approprié sur les matières kératiniques, éventuellement d'évaporer le solvant, puis d'appliquer l'actif cosmétique. Les matières kératiniques sont ensuite exposées à un
15 rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 200 et 400 nm et de manière encore plus préférée 250 et 400 nm, cette étape permet d'assurer le greffage covalent de l'actif cosmétique sur les matières kératiniques. La réticulation peut être ensuite réalisée par ajout supplémentaire d'une
20 quantité de composé photo-activable sur l'actif cosmétique déjà greffé.

Un procédé de traitement cosmétique spécialement intéressant consiste à combiner le procédé de traitement cosmétique selon l'invention avec un traitement classique.

25 Ce procédé consiste à appliquer un actif cosmétique sur les matières kératiniques à traiter : il s'agira par exemple d'agents pour la réalisation d'une permanente et de façon particulière d'un réducteur de permanente, d'un agent décolorant, d'un shampoing ou encore d'un agent coiffant, d'un agent colorant (teinture directe ou d'oxydation)
30 puis ensuite à appliquer une composition contenant le composé photo-activable selon l'invention dans un solvant cosmétique approprié, à enlever l'excès de solvant et à irradier les matières kératiniques à une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 200 et 400 nm et de manière encore plus préférée 250 et

400 nm selon les procédés en une ou plusieurs étapes définis ci-dessus.

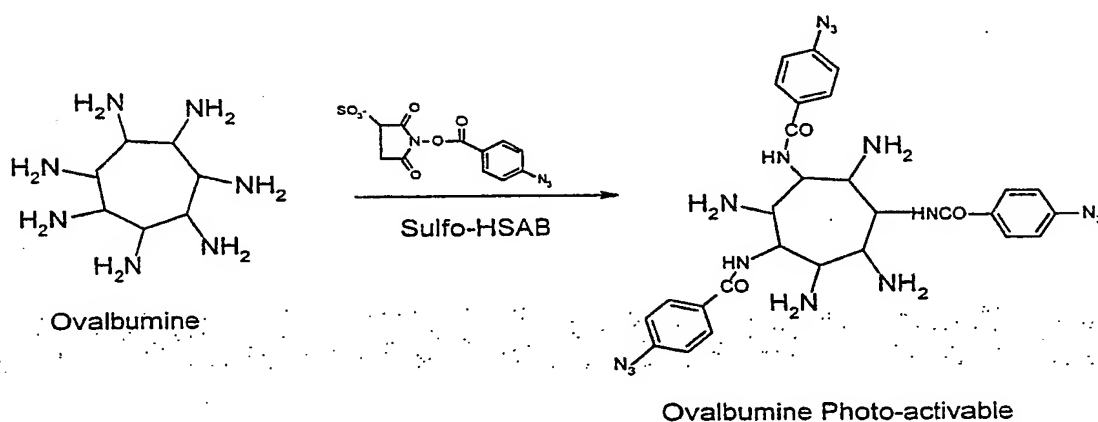
Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

5

EXEMPLES

Exemple 1

Préparation de l'ovalbumine photo-activable.



10

On dissout 20 mg d'ovalbumine (Sigma) dans 2 ml de tampon phosphate (pH 7,2 ; 0,15M) sous agitation magnétique douce.

Dans un autre bécher, on dissout rapidement (pour éviter l'hydrolyse) 2 mg de N-Hydroxysulfosuccinimidyl-4-azidobenzoate (sulfo-HSAB - Pierce) dans 0,5 ml de tampon phosphate (pH 7,2 ; 0,15M).

15

On mélange les deux solutions ainsi préparées (on ajoute les 2 ml de solution d'ovalbumine à la solution de sulfo-HSAB). On agite pendant 1 heure à température ambiante et à l'abri de la lumière. On purifie le mélange sur colonne PD-10 (Amersham Pharmacia Biotech).

20

3,5 ml de solution purifiée sont conservés (après filtration à l'aide d'un microfiltre 0,22 μm) sous forme d'aliquotes, à -20°C et à l'abri de la lumière.

Exemple 2

25

A. Dépôt séquentiel d'ovalbumine photo-activable et de dextran-fluoresceine sur cheveux :

On prélève sur une mèche de cheveux naturels lavée au préalable, un cheveu que l'on fixe sur une lame de verre par un petit morceau de scotch disposé aux deux extrémités. On dépose 20 µl de la solution d'azoture d'ovalbumine obtenue à l'étape 1 sur toute la longueur de la fibre.

5

On laisse sécher la solution à l'étuve (40°C) pendant environ 20 minutes.

10

On réalise alors un dépôt de 20 µl d'une solution de dextran-fluorescéine à 100 µg/ml, on laisse sécher la solution à l'étuve (40°C) pendant environ 20 minutes et on irradie l'échantillon sous UV (254 nm) à une puissance de 6 mW/cm² pendant 5 minutes. Le cheveu est rincé à l'aide d'une pissette contenant de l'eau déminéralisée. L'observation de l'échantillon est effectuée par microscopie par fluorescence (λ excitation = 450-490 nm).

15

B. Dépôt d'ovalbumine non modifiée et de dextran-fluoresceine sur cheveux (expérience témoin) :

20

On prélève, sur une mèche de cheveux naturels lavée au préalable, un cheveu que l'on fixe sur une lame de verre par un petit morceau de scotch disposé aux deux extrémités. On dépose 20 µl d'une solution ovalbumine (10 mg/ml dans le tampon phosphate) sur toute la longueur de la fibre. On laisse sécher la solution à l'étuve (40°C) pendant environ 20 minutes.

25

On réalise alors un dépôt de 20 µl d'une solution de dextran-fluoresceine (témoin) à 100 µg/ml. On laisse sécher à l'étuve (40°C) pendant environ 20 minutes et on irradie l'échantillon sous UV (254 nm) à une puissance de 6 mW/cm² pendant 5 minutes. Le cheveu est rincé à l'aide d'une pissette contenant de l'eau déminéralisée. L'observation de l'échantillon est effectuée par microscopie par fluorescence (λ excitation = 450-490 nm).

30

Résultats :

On constate que :

1)

e dépôt séquentiel d'ovalbumine non-modifié puis de dextran

fluorescent (témoin), suivi d'une irradiation, ne permet pas une rémanence du dextran au lavage (aucune fluorescence),

2) mais que, après rinçage, l'échantillon traité avec l'ovalbumine photo-activable contient toujours du dextran-fluorescent à la surface. Il y a donc une rémanence marquée.

5

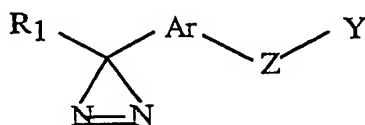
REVENDEICATIONS

- 5 1. Composé photo-activable comprenant une molécule-support choisie parmi les composés non-polymériques carbonés et/ou soufrés et/ou azotés et/ou phosphorés, les polymères et les oligomères et sur laquelle sont liés de façon covalente au moins deux entités ou groupes fonctionnels photo-activables contenant des groupes chimiques qui, après irradiation entre 200 et 450 nm, sont transformés en espèces réactives capables de réagir avec des groupes chimiques appartenant à d'autres molécules.
- 10 2. Composé selon la revendication 1, tel que les groupes fonctionnels photo-activables sont obtenus par greffage sur la molécule-support de composés choisis parmi les diazirines, les phénylazotures ou aryl-azides, les composés diazo tels que les diazoacétates et les diazopyruvates, les benzophénones, les thioéthers benzyliques, les nitrobenzènes substitués.
- 15 3. Composé selon la revendication 1 ou 2 tel que la molécule-support est une chaîne linéaire ou ramifiée, contenant de 1 à 80 atomes de carbone, de préférence 1 à 50 atomes de carbone, comprenant de manière éventuelle 1 à 25, de préférence 1 à 10 hétéroatomes (O, N, Si, S, P), cette chaîne étant éventuellement substituée par 1 à 60 substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, amine, thiol, carbamate, éther, acide, ester, amide, cyano, uréido, halogène.
- 20 4. Composé selon la revendication 1 ou 2 tel que la molécule-support est un polymère.
- 25 5. Composé selon la revendication 4 tel que la molécule-support est un polymère naturel choisi parmi les protéines, les polysaccharides.
- 30 6. Composé selon la revendication 5 tel que la molécule-support est choisie parmi l'albumine, l'ovalbumine, la kératine, le collagène.
7. Composé selon la revendication 4 tel que la molécule-support est un polymère synthétique.

8. Composé selon la revendication 4 ou 7 tel que la molécule-support est un polymère de synthèse choisi parmi les dendrimères, les polymères hyperramifiés, les dendrons.

9. Composé selon l'une des revendications 1 à 8 tel que la molécule support possède une activité cosmétique.

10 Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'une diazirine de formule :



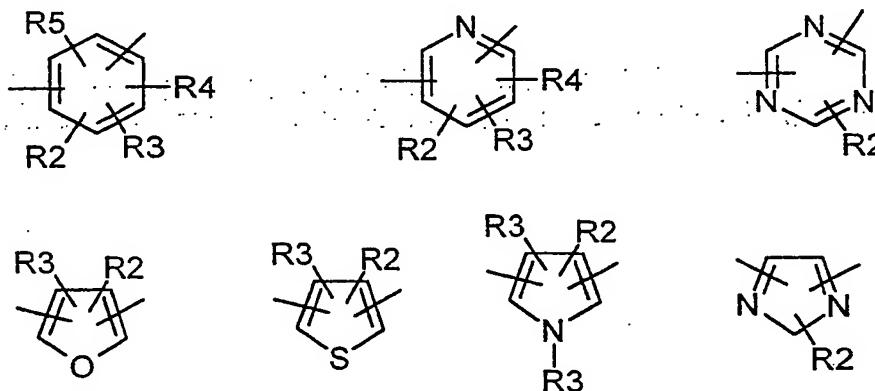
dans laquelle R₁ est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un alkynyle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, CF₃, CCl₃, CBr₃, NR'₃⁺, SR'₂⁺, SH₂⁺, NH₃⁺, NO₂, SO₂R', C≡N, COOH, F, Cl, Br, I, OR, COOR', SO₃H, COR', SH, SR', OH, où R' est un radical alkyle en C₁ à C₁₀,

Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido.

Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les aminaux et héli-aminaux, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides

- (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures ($X = F, Cl, I$ ou Br) de sulfonyle : SO_2X , les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals.

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :

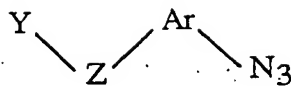


15

- dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 , et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR' , $COOR'$, COR' , SH , SR' , OH , SO_3H où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} .

11. Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'un phénylazoture de formule :

25



telle que :

5

Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

10

Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les aminaes et héli-aminaes, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures (X= F, Cl, I ou Br) de sulfonyle : SO₂X, les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyes activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals,

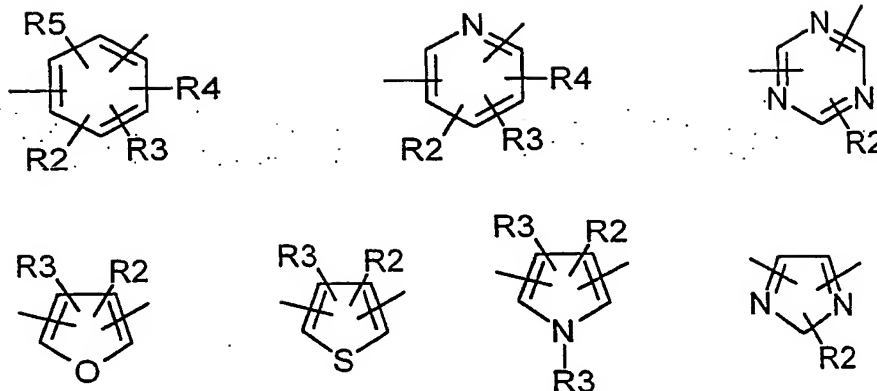
15

20

25

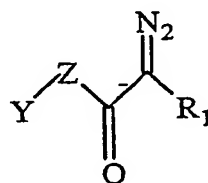
30

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :



- 5 dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 , et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR' , $COOR'$, COR' , SH , SR' , OH , SO_3H où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} .

- 10 12. Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'un diazoacétate de formule :

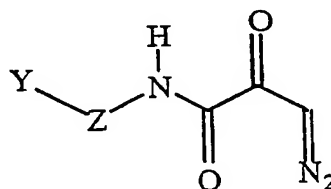


- 15 dans laquelle R_1 est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR , $COOR'$, SO_3H , COR' , SH , SR' , OH , où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} ,
- 20

Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les aminaux et héli-aminaux, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures (X= F, Cl, I ou Br) de sulfonyle : SO₂X, les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals.

13. Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'un diazopyruvate de formule :

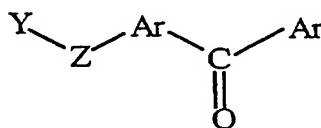


dans laquelle

Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et hémi-acétals, les aminaux et hémi-aminaux, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogénés (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures (X= F, Cl, I ou Br) de sulfonyle : SO₂X, les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals.

14. Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'une benzophénone de formule :

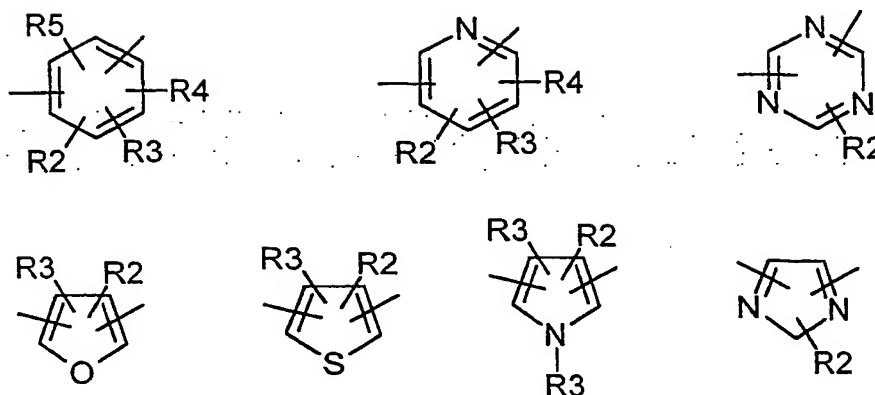


telle que :

Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

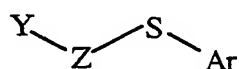
Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les amina et héli-amina, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures (X= F, Cl, I ou Br) de sulfonyle : SO₂X, les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals,

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :



5 dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 , et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBR_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR' , $COOR'$, COR' , SH , SR' , OH , SO_3H où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} .

10 15. Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'un thioéther benzylique de formule:



telle que :

15 Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C_1 - C_{100} , de préférence C_1 - C_{50} , cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

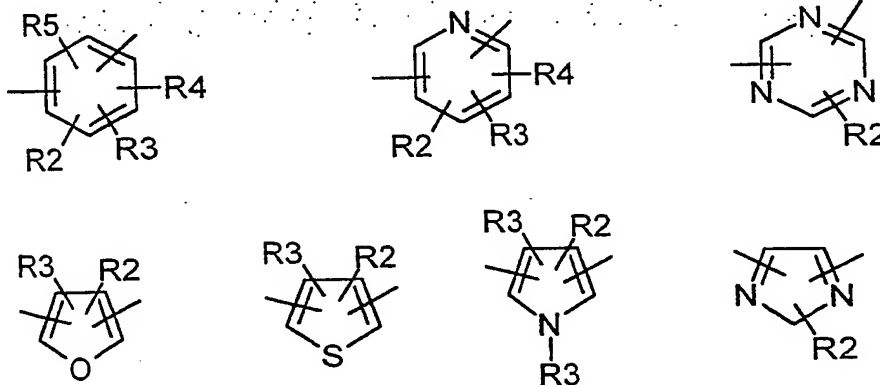
20

Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et

25 héli-acétals, les amina et héli-amina, les cétones, les aldéhydes,

5 alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures ($X = F, Cl, I$ ou Br) de sulfonyl : SO_2X , les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals,

10 Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :

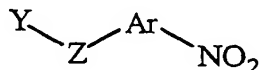


20

dans lesquels R_2, R_3, R_4 , et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ ,

NO_2 , $\text{SO}_2\text{R}'$, $\text{C}\equiv\text{N}$, COOH , F , Cl , Br , I , OR' , COOR' , COR' , SH , SR' , OH , SO_3H où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} .

- 16 Composé selon l'une des revendications 1 à 9 tel qu'au moins un des groupes fonctionnels photo-activables est obtenu par greffage sur la molécule-support d'un nitrobenzène substitué de formule:

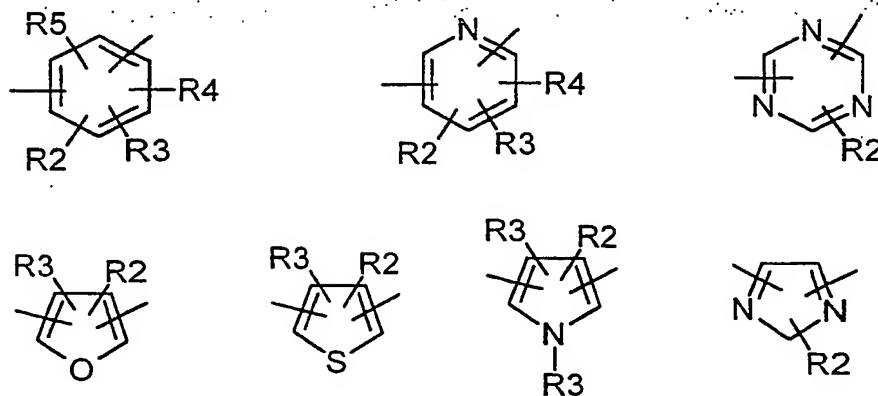


telle que :

- 10 Z est une simple liaison ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C_1 - C_{100} , de préférence C_1 - C_{50} , cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

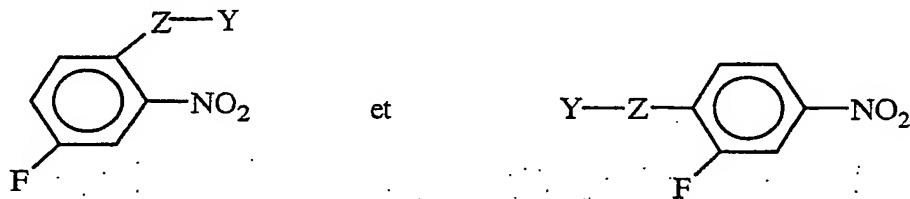
- 15 Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les aminaux et héli-aminaux, les cétones, les aldéhydes, 20 alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, 25 chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures ($\text{X} = \text{F}$, Cl , I ou Br) de sulfonyle : SO_2X , les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyles activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, 30 esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phenyls glyoxals,

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :



- 5 dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 , et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkenyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR' , $COOR'$, COR' , SH , SR' , OH , SO_3H où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} .
- 10

17. Composé selon la revendication 16 tel que le composé nitrobenzène substitué est choisi parmi:



- 15 18. Composition cosmétique contenant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins un composé photo-activable selon l'une des revendications 1 à 17.

19. Composition cosmétique selon la revendication 18 contenant au moins un actif cosmétique.

- 20 20. Composition cosmétique selon la revendication 19 contenant un actif cosmétique choisi dans le groupe formé par les polymères, les particules minérales ou organiques, les filtres solaires,

les anti-oxydants, les colorants, les corps gras, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les émoullients, les α -hydroxyacides, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges.

21. Composition cosmétique selon la revendication 19 ou 20, telle que le composé photoactivable et l'actif cosmétique sont liés de manière covalente.

22. Composition cosmétique selon la revendication 19 ou 20, telle que le composé photoactivable et l'actif cosmétique sont présents sous forme de mélange.

23. Utilisation de la composition cosmétique selon l'une des revendications 18 à 22 en tant qu'agent de coloration, en tant qu'agent hydratant, en tant qu'agent destiné à augmenter la brillance notamment des cheveux (agent brillant), en tant que filtre solaire, en tant qu'agent de conditionnement, en tant qu'agent de mise en forme des fibres kératiniques.

24. Procédé de traitement cosmétique caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique selon l'une des revendications 17 à 20 et à exposer lesdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 200 et 400 nm et de manière encore plus préférée 250 et 400 nm.

25. Procédé selon la revendication 24 tel qu'il s'agit d'un procédé en une étape.

26. Procédé selon la revendication 24 tel qu'il consiste à appliquer une composition contenant le composé photo-activable dans un solvant approprié sur les matières kératiniques, évaporer le solvant, appliquer l'actif cosmétique puis irradier les matières kératiniques.

27. Procédé selon la revendication 26 tel qu'il consiste à appliquer un ajout supplémentaire d'une quantité de composé photo-activable sur l'actif cosmétique déjà greffé.

28. Procédé selon la revendication 24 tel qu'il consiste à appliquer un agent cosmétique puis une composition contenant le composé photo-activable dans un solvant approprié, à enlever l'excès de solvant et irradier les matières kératiniques.

5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/037830 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07K 14/77, A61K 38/38

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03632

(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2002 (23.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0113970 29 octobre 2001 (29.10.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : VIC, Gabin [FR/FR]; 12 rue Rhin et Danube, F-60200 Compiègne (FR). LIVOREIL, Aude [FR/FR]; 16, rue Dragon, F-75006 Paris (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 16 octobre 2003

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataire : BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE; 8, Avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(54) Title: PHOTOACTIVATABLE COMPOSITION AND THE USE OF SAME

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOACTIVABLE ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a photoactivatable compound comprising a support molecule which is selected from among non-polymeric carbon and/or sulphur and/or nitrogen and/or phosphorous compounds, polymers and oligomers. At least two entities are covalently linked to the support molecule, said entities containing chemical groups which, after irradiation of between 200 and 450 nm, are transformed into reactive species that can react with chemical groups belonging to other molecules. The invention also relates to a cosmetic composition comprising at least one photoactivatable compound in accordance with the invention and to a cosmetic treatment method using said composition.

(57) Abrégé: L'invention concerne un composé photo-activable comprenant une molécule-support choisie parmi les composés non-polymériques carbonés et/ou soufrés et/ou phosphorés, les polymères et les oligomères et sur laquelle sont liés de façon covalente au moins deux entités contenant des groupes chimiques qui, après irradiation entre 200 et 450 nm, sont transformés en espèces réactives capables de réagir avec des groupes chimiques appartenant à d'autres molécules. L'invention concerne encore une composition cosmétique comprenant au moins un composé photo-activable selon l'invention, ainsi qu'un procédé de traitement cosmétique qui met en oeuvre cette composition.

WO 03/037830 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 02/03632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07K14/77 A61K38/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07K A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 605 220 A (BRISTOL MYERS CO) 22 April 1988 (1988-04-22) cited in the application the whole document -----	1, 18, 23, 24

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2003

Date of mailing of the international search report

04/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diederer, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 02/03632

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-28 (in part)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see additional sheet (FURTHER INFORMATION FROM PCT/ISA/210)

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

Continuation of Box I.2

Claims : 1-28 (in part)

The current Claims 1-28 relate to a very large number of compounds, compositions, methods and uses. In fact, the claims contain such a large number of options, variables, possible permutations and conditions that they lack clarity and conciseness under PCT Article 6 to the extent that it appears impossible to carry out a reasonable search covering the entire range claimed.

Therefore, the search was directed to the part of the application that appears clear and concise, i.e. Example 1.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority, the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report or in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 02/03632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2605220	A	22-04-1988	US 4695285 A	22-09-1987
			AU 601482 B2	13-09-1990
			AU 7817687 A	21-04-1988
			CA 1300822 A1	19-05-1992
			ES 2005036 A6	16-02-1989
			FR 2605220 A1	22-04-1988
			GB 2196025 A	20-04-1988
			IT 1231891 B	15-01-1992
<hr/>				

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: ternationale No
PCT/FR 02/03632A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07K14/77 A61K38/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07K A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 605 220 A (BRISTOL MYERS CO) 22 avril 1988 (1988-04-22) cité dans la demande le document en entier -----	1,18,23, 24

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 mars 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/04/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Diederens, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde internationale n°
PCT/FR 02/03632

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} 1-28 (partiel)
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-28 (partiel)

Les revendications 1-28 présentes ont trait à une très grande variété de composés, compositions, procédés, utilisations. En fait, les revendications contiennent tant d'options, de variables, de permutations possibles et de conditions que le manque de clarté et de concision au sens de l'Article 6 PCT qui s'en suit, est d'une importance telle qu'une recherche significative de l'objet des revendications devient impossible. Par conséquent, la recherche a été effectuée pour la partie de la demande qui apparaît être claire et concise, c'est à dire exemple 1.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der internationale No

PCT/FR 02/03632

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2605220	A	22-04-1988	US	4695285 A	22-09-1987
			AU	601482 B2	13-09-1990
			AU	7817687 A	21-04-1988
			CA	1300822 A1	19-05-1992
			ES	2005036 A6	16-02-1989
			FR	2605220 A1	22-04-1988
			GB	2196025 A	20-04-1988
			IT	1231891 B	15-01-1992
<hr/>					

THIS PAGE RI ANK (15PT0)